

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 59/20

C 0 8 G 59/20

2 H 0 2 5

C 0 8 G 18/67

C 0 8 G 18/67

4 J 0 3 4

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004 5 0 1

4 J 0 3 6

G 0 3 F 7/027

G 0 3 F 7/027 5 1 3

G 0 3 F 7/027 5 1 5

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全19頁)

(21) 出願番号 特願2002-323238 (P2002-323238)

(22) 出願日 平成14年11月7日 (2002.11.7)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 田中 竜太郎

埼玉県さいたま市北袋町2-336カヤホ

ーム大宮325号

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA06 AB15 AB17 AC01

AD01 BC13 BC66 BC74 BC85

BC86 FA29

最終頁に続く

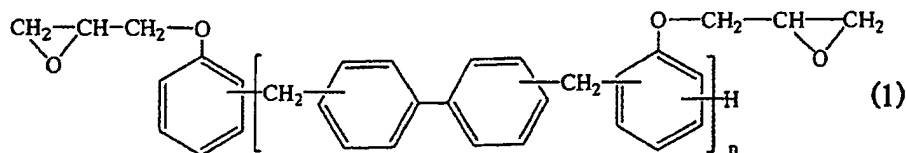
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 光感度に優れ、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物及びそれを含有する硬化物を提供する。

【解決手段】 アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び下記式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



10

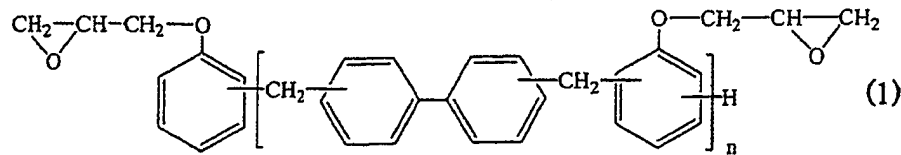
(式中 n は平均値を表し、1.01 ~ 5 である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び下記式 (1) で表されるエポキシ樹脂 (D) を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



10

(式中 n は平均値を表し、1.01 ~ 5 である。)

【請求項2】

式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) の軟化点が 50 ~ 80 °C である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) が、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物 (c) との反応生成物である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項4】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) が、分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (d) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物 (e)、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸 (f) 及び、任意のジオール化合物 (g) との反応生成物である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項6】

請求項 5 に記載の硬化物の層を有する基材。

30

【請求項7】

請求項 6 に記載の基材を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定エポキシ樹脂等を含有する感光性樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感光性を有するエポキシカルボキシレート化合物を用いた感光性樹脂組成物は、環境的、熱的、力学的性質や基材に対する接着性など種々特性のバランスに優れている。このため古くから、塗料・コーティング、接着剤等の分野で用いられてきた。最近では、電気・電子部品製造用途やプリント基板製造用途等、広い工業分野で使用され、ますますその応用範囲が広がりつつあることは良く知られている。しかしながら、この応用分野の拡大に伴い、エポキシカルボキシレート化合物を用いた感光性樹脂組成物に柔軟性、低反り性、低吸水性等の高い機能の付加が要求されるようになり、電気・電子部品製造用途やプリント基板製造用途を中心に種々の感光性樹脂組成物の開発が積極的に進められている。これについては従来、リジット基板の他にフレキシブル基板にも適用できるソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物が特許文献 1 に記載されている。

50

【0003】

又、本発明で用いられる、式(1)で表わされるエポキシ樹脂(D)と同じ構造のエポキシ樹脂、後記する式(3)で表わされるノボラック型樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が特許文献2に記載されている。

【0004】

【特許文献1】

特開2000-109541号公報

【特許文献2】

特開2001-329051号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

プリント基板は携帯電話等の携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーレジストへの要求も益々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら低反り性、低吸水性、難燃性、基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能が要求されている。しかしながら、前記特許文献1では、フレキシブル性を得るためにエポキシ樹脂ではなく感光性樹脂を工夫したものであり、望みの特性を得ることはできない。また、前記特許文献2には、本発明で用いるエポキシ樹脂と同様のエポキシ樹脂を用い、これを含有する樹脂組成物は、用途としてレジストに有用なものであるが、熱硬化性のものが記載されている。本発明の目的は、活性エネルギー線に対する感光性に優れ、今日のプリント基板の高機能化に対応し得る微細な画像を希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後の硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、難燃性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

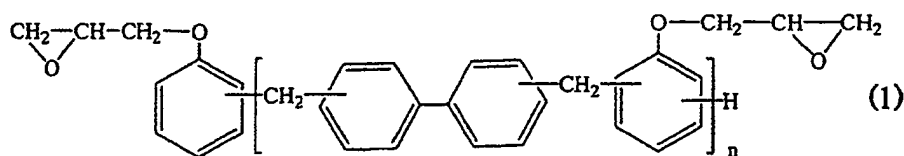
本発明者らは、前記の課題を解決するため、感光性樹脂組成物について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

【0007】

(1) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)及び下記式(1)で表わされるエポキシ樹脂(D)を含有する感光性樹脂組成物、

【化2】



(式中nは平均値を表し、1.01~5である。)

(2) 式(1)で表わされるエポキシ樹脂(D)の軟化点が50~80℃である(1)に記載の感光性樹脂組成物、

(3) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物である(1)に記載の感光性樹脂組成物、

(4) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び、任意のジオール化合物(g)との反応生成物である(1)に記載の感光性樹脂組成物、

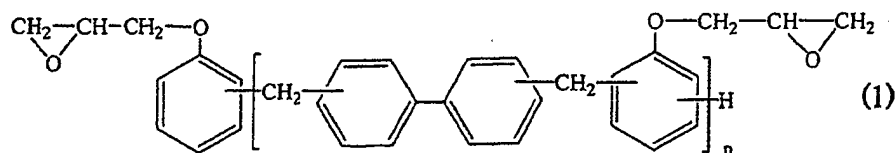
(5) (1)に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、
 (6) (5)に記載の硬化物の層を有する基材、
 (7) (6)に記載の基材を有する物品、
 に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)及び下記式(1)で表わされるエポキシ樹脂(D)を含有するものである。

【化3】



10

(式中nは平均値を表し、1.01～5である。)

【0009】

アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)は、例えば分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物である。また、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)は、例えば分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び、任意のジオール化合物(g)との反応生成物である。

20

【0010】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)を製造するために用いる分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)は、特にエポキシ当量が、100～900g/当量のエポキシ化合物であることが望ましい。エポキシ当量が100g/当量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が小さく成膜が困難となるおそれやフレキシブル性が十分得られなくなる場合があり、またエポキシ当量が900g/当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)の導入率が低くなり感光性が低下するおそれがある。

30

【0011】

分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0012】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D.E.N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(ジャパンエポキシレジン(株)製)、RE-306(日本化薬(株)製)等が挙げられる。

【0013】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S(日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

50

【0014】

トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばEPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H（日本化薬（株）製）、TACTIX-742（ダウ・ケミカル社製）、エピコートE1032H60（ジャパネポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

【0015】

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200（大日本インキ化学工業（株）製）、TACTIX-556（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

【0016】

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。ビスフェノール-A型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001（ジャパネポキシレジン製）、UVR-6410（ユニオンカーバイド社製）、D.E.R-331（ダウ・ケミカル社製）、YD-8125（東都化成社製）等が挙げられる。また、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂としては、例えばUVR-6490（ユニオンカーバイド社製）、YDF-8170（東都化成社製）等が挙げられる。

【0017】

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばNC-3000P、NC-3000S、NC-3000（日本化薬（株）製）、YL-6121H（ジャパネポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

【0018】

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばYX-4000（ジャパネポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

【0019】

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880（大日本インキ化学工業（株）製）、エピコートE157S75（ジャパネポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

【0020】

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、例えばNC-7000（日本化薬（株）製）、EXA-4750（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0021】

脂環式エポキシ樹脂としては、例えばEHPE-3150（ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0022】

複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTEPIC-L、TEPIC-H、TEPIC-S（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0023】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂（A）を製造するために使用する分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸（b）は、特に制限なく用いることができるが、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和二塩基酸または不飽和二塩基酸と不飽和基を有するモノグリシジル化合物との反応物等が挙げられる。

【0024】

アクリル酸類としては、例えば（メタ）アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和二塩基酸無水物又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和二塩基酸又は不飽和二塩基酸とモノエポキシ（メタ）アクリレート誘導体類との等モル反応物である半エステル類等が挙げられる。

【0025】

飽和二塩基酸無水物の具体例としては、例えば無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸

10

20

30

40

50

等が挙げられる。また、不飽和二塩基酸無水物の具体例としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体の具体例としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。等モル反応物である半エステル類は、例えば上記の飽和二塩基酸無水物又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との反応生成物等である。モノエポキシ(メタ)アクリレート誘導体類の具体例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物、トルイルグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物、ナフチルモノグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物等が挙げられる。

【0026】

飽和二塩基酸の具体例としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0027】

不飽和二塩基酸の具体例としては、例えばマレイン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0028】

不飽和基を有するモノグリシジル化合物の具体例としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエピハロヒドリンとの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとエピハロヒドリンとの反応物等が挙げられる。

【0029】

分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)は、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸とε-カプロラクトンとの反応生成物又は桂皮酸が特に好ましい。

【0030】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)を製造するために用いる多塩基酸無水物(c)としては、特に制限なく用いることができるが、分子中に1個以上の酸無水物構造を有するものであれば全て用いることができる。具体的には、無水コハク酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンの中から選択された多塩基酸無水物が特に好ましい。

【0031】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)を製造するために用いる分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)は、特にエポキシ当量が、100~900g/当量のエポキシ化合物であることが望ましい。エポキシ当量が100g/当量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が小さく成膜が困難となるおそれやフレキシブル性が十分得られなくなる場合があり、またエポキシ当量が900g/当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)の導入率が低くなり感光性が低下するおそれがある。

【0032】

分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂〔例えば後記製造例に記載の日本化薬(株)製RE-310S〕、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0033】

これらエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304(いずれも三井化学製)、DER-331、DER-332、DER-324(いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850(いずれも大日本インキ製)UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170(いずれも東都化成社製)、エピクロン830、エピクロン835(いずれも大日本インキ製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGE(丸善石油化学製)、リカレジンHBE-100(新日本理化製)等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DER-513、DER-514、DER-542(いずれもダウ・ケミカル社製)等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021(ダイセル製)、リカレジンDME-100(新日本理化製)、EX-216(ナガセ化成製)等の脂環式エポキシ樹脂、ED-503(旭電化製)、リカレジンW-100(新日本理化製)、EX-212、EX-214、EX-850(いずれもナガセ化成製)等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLEP-50、FLEP-60(いずれも東レチオコール製)等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000(ジャパンエポキシレジン製)等のビスフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

【0034】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)を製造するために用いるジイソシアネート化合物(e)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであれば特に制限なく用いることが可能である。また、同時に複数のジイソシアネート化合物を反応させることもできる。なかでも柔軟性等に特に優れたジイソシアネート化合物(e)として、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアレンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンまたはノルボルナン-ジイソシアネートメチルが好ましい。

【0035】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) を製造するために用いる分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸 (f) としては、分子中にアルコール性水酸基またはフェノール性水酸基と、カルボキシル基を同時に有するジオール化合物であれば特に制限なく用いることができる。分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸 (f) としては、アルカリ水溶液現像性に優れた 2 個のアルコール性水酸基を有するカルボン酸が好ましく、ジメチロールプロピオン酸 {例えば 2, 2-ビス (ジメチロール) -プロピオン酸}、ジメチロールブタン酸等のジメチロールカルボン酸がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) を製造するために用いる任意のジオール化合物 (g) としては、2 個の水酸基が 2 個の相違なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば特に制限なく用いることができる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-ヘプタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体 (例えば宇部興産製の ATX013)、末端に水酸基を有するスピログリコール {例えば 3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン}、末端に水酸基を有するジオキサングリコール {例えば 2- (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -5-エチル-5-ヒドロキシル-1, 3-ジオキサン}、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有しポリスチレンを側鎖に持つマクロモノマー (例えば、東亜合成製の HS-6)、末端に水酸基を有しポリスチレン-アクリロニトリル共重合体を側鎖に持つマクロモノマー (例えば、東亜合成製の HN-6) 等のジオール化合物もしくは、これらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前記のアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の感光性樹脂組成物における含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を 100 重量%としたとき、通常 15~70 重量%、好ましくは、20~60 重量%である。

【 0 0 3 8 】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤 (B) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、カルビトール (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基を有する (メタ) アクリレート (例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート等) と多カルボン酸の酸無水物 (例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等) の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ (メタ) アクリレート (例えば、日本化薬 (株) 製、KAYARAD HX-220、HX-620 等)、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンの反応物のポリ (メタ) アクリレート (例えば後記実施例に記載の DPCHA)、ジペンタエリスリトールポリ (メタ) アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物 (例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシ

ジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。架橋剤（B）は、単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いても良い。これらの感光性樹脂組成物における含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2～40重量%、好ましくは、3～30重量%である。

【0039】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤（C）は、特に制限なく用いることができるが、具体的には、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノプロパン-1-オン（例えば後記実施例に記載のイルガキュア-907）などのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2，4-ジエチルチオキサントン（例えば後記実施例に記載のDET-X-S）、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4，4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシサイド等のホスフィンオキシサイド類等が挙げられる。光重合開始剤（C）は、単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いても良い。これらの感光性樹脂組成物における含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1～30重量%、好ましくは、2～25重量%である。

【0040】

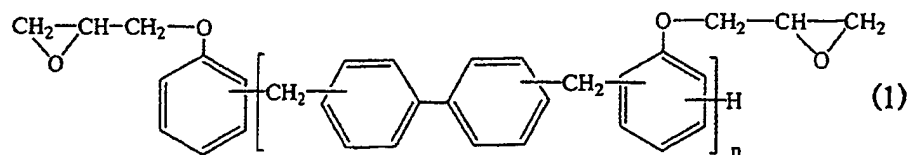
これら光重合開始剤（C）は、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤（C）に対して、100%以下の添加量が好ましい。

【0041】

本発明の感光性樹脂組成物に使用するエポキシ樹脂（D）は、式（1）

【0042】

【化4】



40

（式中nは平均値を表し、1.01～5である。）
の構造で表される。

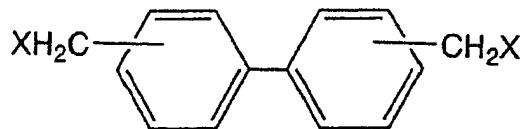
【0043】

式（1）で表わされるエポキシ樹脂は、まず、式（2）

【0044】

【化5】

50



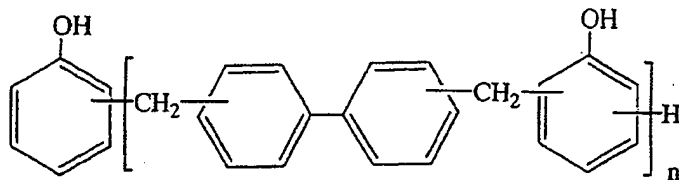
(2)

(式中 X は塩素原子、メトキシ基又は水酸基を示す)

で表される化合物 1 モルに対しフェノールを 4 モル以上の割合で縮合反応せしめることに 10
より式 (3)

【 0 0 4 5 】

【化 6】



(3)

20

(式中 n は平均値を表し、1.01 ~ 5 である。)

で表わされる化合物が得られ、次いでこれをエポキシ化する (例えば 2, 3 - エポキシプロパノールを反応させる) ことによって得られる。式 (1) で表されるエポキシ樹脂 (D) は、n が、好ましくは 1.01 ~ 5 (平均値) であり、より好ましくは 1.01 ~ 3 (平均値) である。エポキシ樹脂 (D) は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得る目的で使用される場合に必須となる。式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) としては、例えばビフェノール型エポキシ樹脂 (例えば後記実施例に記載の日本化薬 (株) 製 NC-3000) が挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) の軟化点は、通常 50 ~ 80 °C の範囲にあり、好ましくは 55 ~ 70 °C の範囲にある。

【 0 0 4 7 】

式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) の含有割合としては、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の固形分酸価と使用量から計算された当量の 200 % 以下の量が好ましい。この量が 200 % を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下するおそれがあり好ましくない。

【 0 0 4 8 】

式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが 40
、プリント基板への塗布前に混合する。すなわち、前記、(A) 成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、式 (1) で表わされるエポキシ樹脂 (D) を主体としたエポキシ樹脂溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明の感光性樹脂組成物を得るにあたり、必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコン系のレベリング剤 (例えば後記実施例に記載の KS-66)、フッ素系のレ 50

ベリング剤や消泡剤（例えば後記実施例に記載のBYK-354）；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤、熱硬化触媒（例えば後記実施例に記載のメラミン）などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0050】

本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂（A）の製造は、前記の分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸（b）との反応（以下第一の反応という）によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物（c）を反応（以下第二の反応という）させることにより行なわれる。

【0051】

また、本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂（A）の製造は、前記の分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（d）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸（b）との反応（以下第三の反応という）によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物（e）、及び分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸（f）をウレタン化反応（以下第四の反応という）させることにより行なわれる。この時、任意成分としてジオール化合物（g）を反応させることもできる。

【0052】

第一の反応は、無溶媒もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート（CA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には前記の架橋剤（B）等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0053】

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸（b）を、エポキシ化合物（a）1当量に対し80～120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こすおそれや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂（A）の熱安定性が低くなるおそれがある。

【0054】

第一の反応では、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物の重量に対して0.1～10重量%である。その際の反応温度は60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ましい。第一反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が1mg・KOH/g以下、好ましくは0.5mg・KOH/g以下となった時点を終点とする。

【0055】

第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前記の多塩基酸無水物（c）を反応させるエ

ステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物の重量に対して、好ましくは10重量%以下である。この際の反応温度としては、好ましくは40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0056】

第三の反応は、無溶媒もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒、更には前記の架橋剤(B)等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0057】

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)を、エポキシ化合物(d)1当量に対し80～120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第三の反応中にゲル化を引き起こすおそれや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の熱安定性が低くなるおそれがある。

【0058】

第三の反応では、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物の重量に対して、通常0.1～10重量%である。その際の反応温度は、通常60～150℃であり、また反応時間は、通常5～60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ましい。第三反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が1mg・KOH/g以下、好ましくは0.5mg・KOH/g以下となった時点を終点とする。

【0059】

第四の反応は、第三の反応終了後、反応液に前記の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸(f)及び、任意のジオール化合物(g)を加え分散液、または溶液とした後、さらに前記のジイソシアネート化合物(e)を徐々に加え反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物の重量に対して、好ましくは10重量%以下である。この際の反応温度としては、好ましくは40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。尚、この際上記したような溶媒や熱重合禁止剤を使用しても良い。第四の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける2250cm⁻¹付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

【0060】

各成分の仕込み量において、多塩基酸無水物(c)としては、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固形分酸価が50～150mg・KOH/gとなるような計算量を添加するのが好ましい。固形分酸価が50mg・KOH/g未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解

性が不十分であり、パターニングを行った場合、残渣として残るおそれや最悪の場合パターニングができなくなるおそれがある。また、固形分酸価が $150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等のおそれがあり、好ましくない。

【 0 0 6 1 】

各成分の仕込み量において、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸 (f) としては、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の固形分酸価が $50 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ となるような計算量を添加し、ジイソシアネート化合物 (e) としては、第三の反応において (第一の反応により生成したエポキシカルボキシレート化合物のモル数 + 化合物 (f) のモル数) + 任意のジオール化合物 (g) のモル数 / (化合物 (e) のモル数) の比が $1 \sim 5$ の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が、1未満の場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の末端にイソシアネートが残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化するおそれがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の分子量が低くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じるおそれがある。また、固形分酸価が $50 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターニングを行った場合、残渣として残るおそれや最悪の場合パターニングができなくなるおそれがある。また、固形分酸価が $150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等のおそれがあり、好ましくない。

【 0 0 6 2 】

こうして得られたアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) は、溶媒を使用した場合、これを適当な方法で除去することにより、単離することができる。本発明においてアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) は、通常アルカリ水溶液に可溶であるが、前記した溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等に使用した場合、溶媒で現像することも可能である。

【 0 0 6 3 】

本発明の感光性樹脂組成物は、例えば前記のアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) に、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C)、エポキシ樹脂 (D) を混合することにより得ることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。本発明の感光性樹脂組成物は、液状又はフィルム状に加工されたものが好ましい。

【 0 0 6 5 】

本発明の感光性樹脂組成物は、例えば電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【 0 0 6 6 】

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の感光性樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー (エキシマーレーザー等) 等の紫外線発生装置を用いればよい。

【 0 0 6 7 】

本発明の硬化物は、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光基材等の基材に利用される。これらの具体例としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等の物品が挙げられる。この硬化物層の膜厚は、通常 $0.5 \sim 160 \mu\text{m}$ 程度で、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0068】

上記のプリント基板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μ mの膜厚で本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、塗膜を通常50～110℃、好ましくは60～100℃で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント基板が得られる。

【0069】

上記、現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。

【0070】

20

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

【0071】

合成例1

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬(株)製 EOCN-103S(多官能クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量:215.0g/当量)を860.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を288.3g、反応用溶媒としてカルピトールアセテートを492.1g、熱重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを4.921g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン(4.921g仕込み、98℃で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルピトールアセテートを169.8g、多塩基酸無水物(c)としてテトラヒドロ無水フタル酸201.6g仕込み、95℃で4時間反応させ、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)67重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をA-1とする)。酸価を測定したところ、69.4mg・KOH/g(固形分酸価:103.6mg・KOH/g)であった。化合物のエポキシ当量は、JISK 7236に準拠して測定した(以下の合成例においても化合物のエポキシ当量は同様にして測定した)。また、樹脂の酸価は、JISK 0070 にほぼ準拠(滴定する溶液が水酸化カリウムエタノール溶液ではなく、水酸化ナトリウム水溶液で行なった)して測定した(以下の合成例においても樹脂の酸価は同様にして測定した)。

【0072】

合成例2

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)として、日本化薬(株)製 RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:184.0g/当量)を368.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を141.2g、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを1.02g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを1.53g仕込み、98℃で反応液の酸

価が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物（分子量：509.2）を得た。次いでこの反応液に反应用溶媒としてカルピトールアセテートを755.5g、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸（f）として、2,2-ビス（ジメチロール）-プロピオン酸（分子量：134.16）を268.3g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノンを1.08g、任意のジオール化合物（g）としてスピログリコール（分子量：304.38）を140.3g加え、45℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物（e）としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（分子量：210.27）485.2gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、アルカリ水溶液可溶性樹脂（A）65重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をA-2とする）。酸価を測定したところ、 $52.0 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ （固形分酸価：80.0 $\text{mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ ）であった。

【0073】

実施例1、2

前記合成例1及び合成例2で得られた（A-1）、（A-2）及び、式（1）で表わされるエポキシ樹脂（D）として日本化薬（株）製のNC-3000（nの平均値は1.5）を用い、表1に示す配合割合で混合し、3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により、乾燥膜厚が15～25 μm の厚さになるようにプリント基板に塗布し塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置（（株）オーク製作所、型式HMW-680GW）を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150℃の熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後記のとおり、タック性、現像性、解像性、光感度、表面光沢、基板そり、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性、耐PCT（Pressure Cooker Test）性、耐熱衝撃性の試験を行なった。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0074】

（タック性）基板に塗布した乾燥後の膜に脱脂綿をこすりつけ、膜のタック性を評価した

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

【0075】

（現像性）下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0076】

（解像性）乾燥後の塗膜に、50 μm のネガパターンを密着させ積算光量200 mJ / cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg / cm^2 のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。

×・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0077】

（光感度）乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段（コダック社製）を密着させ積算光量500 mJ / cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg / cm^2 のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

【0078】

(表面光沢) 乾燥後の塗膜に、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない

×・・・若干の曇りが見られる

【0079】

(基板そり) 下記の基準を使用した。

○・・・基板にそりは見られない

△・・・ごくわずか基板がそっている

×・・・基板のそりが見られる

10

【0080】

(屈曲性) 硬化膜を 180° に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れは見られない

×・・・膜面が割れる

【0081】

(密着性) JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作りセロテープ(R)によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れの無いもの

×・・・剥離するもの

20

【0082】

(鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行った。

【0083】

(耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離の無いもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0084】

(耐酸性) 試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

30

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離の無いもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0085】

(耐熱性) 試験片にロジン系ブラックスを塗布し 260°C の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離の無いもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0086】

40

(耐金メッキ性) 試験基板を、 30°C の酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を 30°C の触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、 85°C のニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を 95°C の金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し

50

、更に60℃の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○：全く異常が無いもの。

×：若干剥がれが観られたもの。

【0087】

(耐PCT性) 試験基板を121℃、2気圧の水中で96時間放置後、外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0088】

10

(耐熱衝撃性) 試験片を、-55℃/30分、125℃/30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0089】

表1

		実施例1	実施例2	
樹脂溶液				
A-1		51.80		20
A-2			51.80	
架橋剤(B)				
DPCA	*1	3.38		
HX-220	*2		3.38	
光重合開始剤(C)				
イルガキュア-907	*3	4.50	4.50	
DETX-S	*4	0.45	0.45	30
エポキシ樹脂(D)				
NC-3000	*5	17.62	17.62	
熱硬化触媒				
メラミン		1.00	1.00	
フィラー				
硫酸バリウム		15.15	15.15	
フタロシアニンプール		0.45	0.45	40
添加剤				
BYK-354	*6	0.39	0.39	
KS-66	*7	0.39	0.39	
溶媒				
CA	*8	4.87	4.87	

【0090】

50

注

- * 1 日本化薬 (株) 製 : ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトール
ヘキサアクリレート
- * 2 日本化薬 (株) 製 : ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネ
オベンチルグリコールジアクリレート
- * 3 Vantico製 : 2-メチルー (4- (メチルチオ) フェニル) -
2-モルホリノプロパン-1-オン
- * 4 日本化薬 (株) 製 : 2, 4-ジエチルチオキサントン
- * 5 日本化薬 (株) 製 : ビフェノール型エポキシ樹脂
- * 6 ビックケミー製 : レベリング剤
- * 7 信越化学工業 (株) 製 : 消泡剤
- * 8 大阪有機化学工業製 : カルピトールアセテート

10

【 0 0 9 1 】

表 2

20

実施例	1	2
評価項目		
タック性	○	○
現像性	○	○
解像性	○	○
光感度	1 2	1 1
表面光沢	○	○
基板そり	○	○
屈曲性	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	6 H	4 H
耐溶剤性	○	○
耐酸性	○	△
耐熱性	○	○
耐金メッキ性	○	○
耐 P C T 性	○	○
耐熱衝撃性	○	○

30

【 0 0 9 2 】

上記の結果から明らかなように、アルカリ水溶液可溶性樹脂、架橋剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂が式 (1) の構造を有する化合物を用いて得られた感光性樹脂組成物は、タック性も無く、光感度が高く、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にそりの少ないものであった。

40

【 0 0 9 3 】

【 発明の効果 】

アルカリ水溶液可溶性樹脂、架橋剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂が式 (1) の構造を有する化合物を用いて得られた感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、特に、プリント基板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物に適している。

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA06 BA08 BA09 CA04 CA22 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03
CC08 CC12 CC26 CC29 CC37 CC45 CC52 CC55 CC61 CC62
CC65 CC67 CD04 DA01 DB04 DB05 DB07 DC02 DC12 DC35
DC43 DC50 DD02 DD03 DD07 DD09 DE02 DK02 DK05 DK06
DK08 DK09 GA55 GA62 GA65 GA66 HA01 HA07 HA11 HB03
HC03 HC12 HC13 HC22 HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC71
HC73 LA07 LA23 LA32 LA33 RA14 SA02 SB01 SB04 SB05
SC04 SC06 SD03 SD08
4J036 AA01 AA04 AD12 AE07 CB15 FB10 JA08 JA09